

# IRON CONTAINING SUPERFINE RUTILE TITANIUM DIOXIDE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP5330825

Publication date: 1993-12-14

Inventor: OKUDA HARUO; FUTAMATA HIDEO; SAKAI AKITO; HATTORI MASAKAZU

Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA

Classification:

- international: A61K8/30; A61K8/00; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61K8/29; A61Q1/02; A61Q17/04; C01G23/047; C01G23/053; C09C1/36; A61K8/30; A61K8/00; A61K8/19; A61Q1/02; A61Q17/04; C01G23/00; C09C1/36; (IPC1-7): C01G23/053; A61K7/02; A61K7/42

- European: C01G23/047; Y01N6/00

Application number: JP19920170256 19920604

Priority number(s): JP19920170256 19920604

Report a data error here

## Abstract of JP5330825

PURPOSE: To provide an iron containing superfine rutile titanium dioxide particles excellent in the shielding ability for zone A of ultraviolet and used appropriately for a sun-screening cosmetic, ultraviolet absorbing coating material or the like. CONSTITUTION: This superfine rutile titanium dioxide has 0.01-0.1µm average single particle diameter and contains 1-15wt.% iron component expressed in terms of Fe per titanium dioxide in the crystal. The superfine rutile titanium dioxide particles are obtained by using a superfine titania sol having rutile nucleus as base particles, precipitation-coating the surface of the titania with the oxide or hydrated oxide of iron, calcining and pulverizing.

---

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330825

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/053				
A 6 1 K 7/02	N	9165-4C		
7/42		7252-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-170256	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22)出願日	平成4年(1992)6月4日	(72)発明者	奥田 晴夫 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72)発明者	二又 秀雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		(72)発明者	坂井 章人 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタン及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 日焼け止め化粧料、紫外線防止塗料用等として使用される鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンを提供する。

【構成】 平均単一粒子径が0.01~0.1 $\mu$ mであり、その結晶内部に鉄成分をFe換算で、二酸化チタンに対して1~15重量%の割合で含有する超微粒子ルチル型二酸化チタン。このものは基体粒子としてルチル核を有する微小チタニアゾルを用い、このチタニアの表面に鉄の酸化物または含水酸化物を沈殿、被覆させ、次に焼成し、粉碎することにより得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均単一粒子径が0.01~0.1 $\mu$ mのルチル型結晶の二酸化チタンであり、その結晶内部に鉄成分をFe換算で、該二酸化チタンに対して1~15重量%の割合で含有する鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタン。

【請求項2】 その粒子表面にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの群から選ばれた少なくとも一種の元素の含水酸化物または酸化物の被覆を有し、その被覆量が二酸化チタン粒子に対して、各元素の酸化物換算総量で1~30重量%である請求項1の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタン。

【請求項3】 ルチル核を有する微小チタニアゾルの存在下に鉄の水溶性塩を中和して該チタニアの表面に含水酸化鉄をFe換算で、二酸化チタンに対して1~15重量%になるように沈殿させる第一工程、第一工程の生成物を分別し、300~850℃の温度で焼成する第二工程からなる鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの製造方法。

【請求項4】 請求項3の方法で得られた鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンをスラリーとし、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの各水溶性塩の群から選ばれた少なくとも一種の酸化物換算総量で、二酸化チタンに対して1~30重量%添加後、中和し、該元素の含水酸化物を二酸化チタン粒子表面に被覆させることよりなる鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの製造方法。

【請求項5】 請求項1または2の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンを含有する日焼け止め化粧料。

【請求項6】 請求項1または2の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンを含有する紫外線防止塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本願発明は、鉄を含有する超微粒子二酸化チタン、その製造方法およびこれを用いた日焼け止め化粧料、紫外線防止塗料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一次粒子径約0.1 $\mu$ m以下の超微粒子二酸化チタンは、樹脂の膜或いは成形物に配合した場合に可視光線を透過させるための透明性を示し、一方、紫外線を遮蔽して紫外線により変色、変質する物質を保護するといったように、一次粒子径0.15~0.5 $\mu$ mの顔料級二酸化チタンとは異なった性質を示すことは良く知られている。このために自然な肌色を生かし、かつ紫外線による日焼けを防止するための日焼け止め化粧料としての利用が最近特に注目されている。しかしながら、従来より市販されている超微粒子二酸化チタンは凝集力が強く、水系、油性系の媒体において一次粒子まで完全に分散させることが難しいために、例えば、超微粒子二酸化チタンを配合した日焼け止め化粧料を肌に塗布した

場合、しばしば青みの強い散乱を起こして、青みの色調を与え、そのために肌を不健康に見せる欠点がある。また、従来の超微粒子二酸化チタンは紫外線B領域の波長の光線（波長320~290nm）は十分に遮蔽するものの紫外線A領域の波長の光線（波長380~320nm）の遮蔽は不十分であり、近年、A領域の紫外線による皮膚障害が問題となり、このため有機紫外線吸収剤等を併用しているのが実情である。

【0003】 紫外線遮蔽効果に優れ、青み色調を与えない日焼け止め化粧料として、例えば、微粒子酸化チタンと微粒子酸化鉄を配合した化粧料組成物（特開昭62-67014号）が提案されている。しかしながら、このようにただ単に二酸化チタンと酸化鉄とを配合しただけでは、両者の分散性の違いにより、化粧料中で色分かれを起こしたり、紫外線A領域の波長の光線の遮蔽が不十分であるなどの問題がある。最近、前記色分かれを防止するため、二酸化チタンと酸化鉄とを単一顔料化しようとする方法がいくつか提案されている。例えば、①平均粒径0.01~1 $\mu$ mの二酸化チタン粒子に含水酸化鉄等の処理を施し、乾燥ないし焼成する（特公4-5001号）、②最大粒径が0.1 $\mu$ mの二酸化チタン粒子に塩基性高級脂肪酸鉄塩を施す（特開昭61-264063号）、③最大粒径が0.1 $\mu$ m以下の二酸化チタン粒子表面にアルミニウム、ケイ素、鉄の酸化物または水酸化物の処理を施す（特開平2-204326号）等が挙げられる。しかしながら、これらはいずれも二酸化チタン微粒子を用い、その表面上に鉄の水酸化物または酸化物を処理し、乾燥または焼成する方法であるが、これらによる場合はいわゆる青み低減や紫外線A領域の遮蔽効果が十分でない。また、 $Fe_2O_3$  /  $TiO_2$ （重量比）が0.05~5.0である酸化チタン・酸化鉄複合ゾル（特開平2-178219号）が提案されている。これはチンゾルでは不十分な、紫外線A領域の遮蔽能力向上を目的としたものであるが、ゾルの形態であるために、化粧料及び塗料への配合に制約があり、耐久性や長期安定性の点でも問題を残している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本願発明は、紫外線A領域の遮蔽能力が大きく改善され、青みの色調を与えない日焼け止め化粧料または紫外線防止塗料などに最適な鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンを得ることである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、紫外線A領域の遮蔽能力に優れ、青みの色調を与えない超微粒子二酸化チタンを得るべく種々検討を行った。その結果、基体物質としてルチル核を有する微小チタニアゾルを用い、このものの存在下に鉄の水溶性塩を中和して該チタニアの表面に含水酸化鉄を沈殿、被覆させ、その後300~850℃で焼成することにより、平均単一粒子径

が、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であり、その結晶内部に鉄成分を固溶したルチル型二酸化チタン超微粒子が得られることを見出したものである。

【0006】こうして得られた本願発明の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンは、紫外線A領域の遮蔽能力に優れ、これを配合した化粧料等に肌塗布しても青みの色調が極めて少ないものである。即ち、本願発明は平均単一粒子径が $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ のルチル型結晶の二酸化チタンであり、その結晶内部に鉄成分をFeとして10 15重量%含有していることを特徴とする鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンである。本願発明においては、ルチル核を有する微小チタニアゾルを基体粒子として用い、その表面に含水酸化鉄を被覆した後焼成するために、被覆物である酸化鉄または含水酸化鉄が焼成により二酸化チタンの結晶内部に固溶し、①強い分散条件で化粧料または塗料に配合しても、鉄成分と二酸化チタンの色分かれが生じることなく、②紫外線A領域の遮蔽能力が著しく向上し、③青みの色調を示していく等、従来技術に見られない顕著に優れた効果を発現する。本願発明の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの平均粒子径は電子顕微鏡写真による平均単一粒子径として $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 望ましくは $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ のものである。ルチル型二酸化チタン結晶中に固溶する鉄成分の量は、Fe換算で、二酸化チタンに対して1~15重量%、好ましくは2~10重量%である。該鉄成分の量が前記範囲より多きに過ぎると、結晶内部に固溶しない鉄成分が多くなり、その鉄分による着色が強くなりすぎたり、二酸化チタンの耐熱性、耐薬品性等が損なわれる等の問題が生じる。また、前記範囲より少なすぎると、充分な青み低減能力、紫外線A 30 領域遮蔽能力等が得られ難くなる。

【0007】本願発明の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンは、前記鉄成分とともに、必要に応じてアルミニウム、亜鉛、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、リン等の金属元素の少なくとも一種をその結晶内に少量含有しても良い。このことにより、得られる鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの粒子径を制御したり、耐久性を向上させたりすることができる。更に、本発明の超微粒子二酸化チタンは、その表面がアルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコン、スズ、アンチモン等の金属の酸化物または水酸化物の少なくとも一種、またはカルボン酸、ポリオール、アミン、シロキサン等の有機物の少なくとも一種で被覆されても良く、その場合、化粧料、塗料への分散性及び塗膜の耐久性を一層向上させることができる。

【0008】次に本願発明の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの製造方法について説明する。本願発明においては、特に基体粒子として、ルチル核を有する微小チタニアゾルを用い、まずこのチタニアの表面に鉄の酸化物または含水酸化物を沈殿させる。ここで用いるルチル 50

核を有する微小チタニアゾルとは、X線回折法による測定でルチル型結晶のピークを示す微小水と酸化チタンのゾルであり、その平均結晶粒径は普通 $50 \sim 120 \text{\AA}$ のものである。このものは例えば、硫酸法二酸化チタン顔料の製造において、二酸化チタンのルチル化促進及び粒径の調節を目的に硫酸チタン溶液の加水分解の際に種晶として用いられるものであり、結晶構造、表面活性の面から一般の水酸化チタン例えば非晶質のメタチタン酸、オルトチタン酸などとは異なるものである。

【0009】このような微小チタニアゾルは例えば、①  $\text{TiO}_2$ として $150 \sim 220 \text{g/l}$ の四塩化チタン水溶液を沸点で2~10時間加熱して加水分解する、②  $\text{TiO}_2$ として $150 \sim 220 \text{g/l}$ の硫酸チタン水溶液或いは四塩化チタン水溶液を $5 \sim 30^\circ\text{C}$ に保持しながら水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液で中和しながらコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、このコロイド状水酸化チタンを $60 \sim 80^\circ\text{C}$ で1~10時間熟成する、③メタチタン酸或いはオルトチタン酸などの非晶質含水酸化チタンを水酸化ナトリウム水溶液に入れ、 $80^\circ\text{C}$ 〜沸点で1~10時間加熱処理した後濾過、洗浄し、その後硫酸溶液中で $80^\circ\text{C}$ 〜沸点で1~10時間加熱処理する等の方法で得られる。

【0010】本願発明の方法において、該チタニアの表面に鉄の酸化物、含水酸化物を沈殿させるには、例えば前記微小チタニアゾルを $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 望ましくは $60 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱しながら、その中にFe換算で、二酸化チタンに対して1~15重量%、好ましくは2~10重量%となるように水溶性鉄塩を添加し、次に苛性ソーダ、アンモニア水等のアルカリ性水溶液を添加して中和することにより、行うことができる。使用するチタニアゾルは必要に応じてチタニア( $\text{TiO}_2$ )濃度を $50 \sim 300 \text{g/l}$ に調整するのがよい。添加する水溶性塩としては塩化第一鉄、硫酸第一鉄、硝酸第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄等を行なうことができる。なお、中和反応は系のpHを $8 \sim 10$ に調整しながら行うのがよい。

【0011】次に前記の工程で得られた生成物を分別、洗浄した後、乾燥し、または乾燥せずに $300 \sim 850^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、粉砕することにより、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンとする。粉砕はサンドミル、ペブルミル、ディスクミル等による湿式粉砕、流体エネルギーミル、ハンマーミル、エッジランナーミル等による乾式粉砕等により行うことができる。

【0012】本願発明の方法においては、基体粒子としてルチル核を有するチタニアゾルを用いるので、比較的低い温度で焼成しても鉄成分の二酸化チタン結晶中への固溶が容易に進行し、かつ安定したルチル型結晶の超微粒子二酸化チタンを容易に得ることができる。本願発明方法においては、前記方法で得られた鉄含有超微粒子ル

チル型二酸化チタン粒子の表面にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ、アンチモンなどの金属の含水酸化物を沈殿させ、被覆させてもよい。この方法は例えば、焼成、粉碎して得られた鉄含有ルチル型二酸化チタンを水に分散させてスラリーとし、必要に応じて湿式粉碎、分級処理した後、この中にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの各水溶性塩の群から選ばれた少なくとも一種を二酸化チタンに対して酸化物換算総量で1~30重量%添加後、該水溶性塩がスラリー中でアルカリ性を示す場合は硫酸、塩酸等の酸性溶液で、該水溶性塩がスラリー中で酸性を示す場合は苛性ソーダ、アンモニア水等のアルカリ性溶液で中和して該二酸化チタン粒子の表面に沈殿、被覆させ、このものを分別後、乾燥、粉碎することにより行うことができる。この被覆処理により鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンの分散媒体における、分散性、耐久性などを向上させることができる。

【0013】本願発明の鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンは、前記した如く種々の日焼け止め化粧料や紫外線防止用塗料に有用なものであるが、最近注目され普及しつつある紫外線防止用木材塗料にも好適なものである。

#### 【0014】

##### 【実施例】

実施例  
 $TiO_2$ として200g/lの濃度の四酸化チタン水溶液を室温に保持しながら、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pHを7.0に調整してコロイド状の非晶質含水酸化チタンを析出させ、引き続き熟成してルチル型のチタンゾルを得た。このゾルをよく洗浄した後、 $TiO_2$ として200g/lの濃度の含水酸化チタン水性スラリーとした。このスラリーを70℃に加熱し、よく攪拌しながら、この中に $TiO_2$ に対しFeとして7重量%の硫酸第一鉄水溶液(Fe濃度50g/l)を30分を要して添加した後、水酸化ナトリウム溶液を40分間を要して添加してpH9に調整して含水酸化チタン粒子表面に含水酸化鉄を沈殿、被覆させた。その後60分間熟成し、濾過、洗浄した。得られた洗浄ケーキを60℃で3時間焼成し、水中に分散させ、サンドミルで湿式粉碎して、超微粒子二酸化チタンのスラリーとした。このスラリーを70℃に加熱し、よく攪拌しながら、この中に $TiO_2$ に対して $Al_2O_3$ として2.0重量%の硫酸アルミニウム水溶液を30分間を要して添加し、引き続き水酸化ナトリウム溶液を添加し、pHを7.0に調整して含水アルミナを沈殿、被覆させた。その後、60分間熟成し、濾過、洗浄し、乾燥した後、流体エネルギーミルで粉碎して電子顕微鏡写真法による平均単一粒子径0.04μmの超微粒子二酸化チタン(A)を得た。

【0015】比較例1

硫酸第一鉄水溶液を添加しないこと以外は、実施例1と同様にして、超微粒子二酸化チタン(B)を得た。

#### 【0016】比較例2

$Al_2O_3$ として2.0重量%の硫酸アルミニウム水溶液を30分間を要して添加する代わりにFeとして7重量%の硫酸第一鉄水溶液を添加したこと以外は比較例1と同様にして、超微粒子二酸化チタン(C)を得た。

#### 【0017】比較例3

比較例2の超微粒子二酸化チタン(C)を600℃において、3時間焼成し、流体エネルギーミルで粉碎して超微粒子二酸化チタン(D)を得た。

#### 【0018】比較例4

市販の超微粒子酸化鉄(粒子径約0.04μm)を比較例1の超微粒子二酸化チタン(B)に対してFeとして7重量%となるように混合して混合粉末(E)を得た。

#### 【0019】比較例5

市販の顔料用酸化鉄(粒子径約0.2μm)を比較例1の超微粒子二酸化チタン(B)に対してFeとして7重量%となるように混合して混合粉末(F)を得た。

#### 【0020】

【試験例】超微粒子二酸化チタン(A)~(F)をそれぞれ下記の処方で日焼け止めクリームとした。

- |                   |         |
|-------------------|---------|
| (1) ステアリン酸        | 2.5重量部  |
| (2) サラシミツロウ       | 3.5重量部  |
| (3) セタノール         | 3.5重量部  |
| (4) スクワラン         | 17.0重量部 |
| (5) モノステアリン酸グリセリン | 3.0重量部  |
| (6) 超微粒子二酸化チタン    | 3.0重量部  |
| (7) メチルパラベン       | 0.1重量部  |
| (8) グリセリン         | 12.0重量部 |
| (9) トリエタノールアミン    | 1.0重量部  |
| (10) 精製水          | 54.1重量部 |
| (11) 香料           | 0.3重量部  |

成分(1)~(6)を80℃で加熱混合したものを、成分(7)~(10)を80℃で加熱混合したものに加え、ホモミキサーでよく混合し、強く攪拌する。45℃付近で(11)を添加し日焼け止めクリームを調整した。

#### 【0021】評価方法1

上記各クリームを石英ガラス上に25μmの膜厚となるように塗布し、分光光度計にて750~300nmの透過率を測定した。

#### 【0022】評価方法2

上記各クリームを20~52歳の女性10名に通常に使用してもらった後、青白さに関して相互に目視評価してもらった。以上の評価結果を表1に示した。

#### 【0023】

【表1】

	試料	透過率(%)			青み感
		可視光領域 (550nm)	紫外線A領域 (375nm)	紫外線B領域 (300nm)	
実施例1	A	74.3	35.3	23.5	1
比較例1	B	77.3	41.3	27.3	8
" 2	C	74.3	42.7	29.9	4
" 3	D	75.9	46.0	33.0	4
" 4	E	75.4	40.9	26.8	6
" 5	F	74.3	44.6	30.0	8

(注) 青み感を10段階で評価。数値が大きい程青みが顕著なことを示す。

【0024】

【発明の効果】本発明で得られる鉄含有超微粒子ルチル型二酸化チタンは二酸化チタンの結晶内部に鉄成分が固溶しているため、①強い分散条件で化粧料または塗料に配合しても、鉄成分と二酸化チタンの色分かれがない、②日焼け止め化粧料に適用した場合、紫外線A領域の遮\*

\* 蔽能力が著しく向上する、③化粧料に適用した場合、肌に塗布しても、青みの強い散乱を起こすことはなく肌を健康的に見せる等、顕著に優れた効果を発現する。また紫外線防止用木材塗料に適用した場合、優れた紫外線遮蔽効果と好ましい色調を付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 服部 雅一

三重県四日市市原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内